

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP8262712 (A)

Publication date: 1996-10-11

Inventor(s): INOMATA KATSUMI; AKIYAMA MASAHIRO; OTA TOSHIYUKI; TSUJI AKIRA +

Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD +

Classification:

- **international:** **G03F7/022; G03F7/039; H01L21/027; G03F7/022; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/022; G03F7/039; H01L21/027**

- **European:**

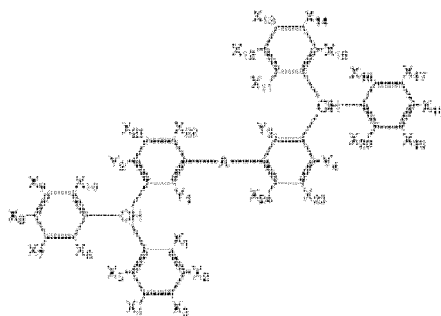
Application number: JP19950094469 19950328

Priority number(s): JP19950094469 19950328

Abstract of JP 8262712 (A)

PURPOSE: To obtain a compsn. effectively suppressing the occurrence of scum, having high resolution, excellent in heat resistance as well as in developability and especially having satisfactory focus latitude by incorporating an alkali-soluble resin and a specified quinonediazido compd.

CONSTITUTION: This compsn. contains an alkali-soluble resin and a 1,2-quinonediazido compd. represented by the formula, wherein each of X1 - X24 and Y1 -Y4 is H, alkyl, alkoxy or a group represented by -OD (D is H or an org. group contg. a 1,2-quinonediazido group), A is methylene, ether, etc. At least one of X1 -X5 , X6 -X10 , X11 -X15 , X16 -X20 , Y1 -Y2 , and Y3 -Y4 respectively are groups represented by -OD, and at least one of plural D's of the groups represented by -OD is an org. group contg. a 1,2-quinonediazido group.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-262712

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/022		G 0 3 F	7/022
	7/039			7/039
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30
				5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平7-94469

(22)出願日 平成7年(1995)3月28日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 猪俣 克巳

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 秋山 将宏

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

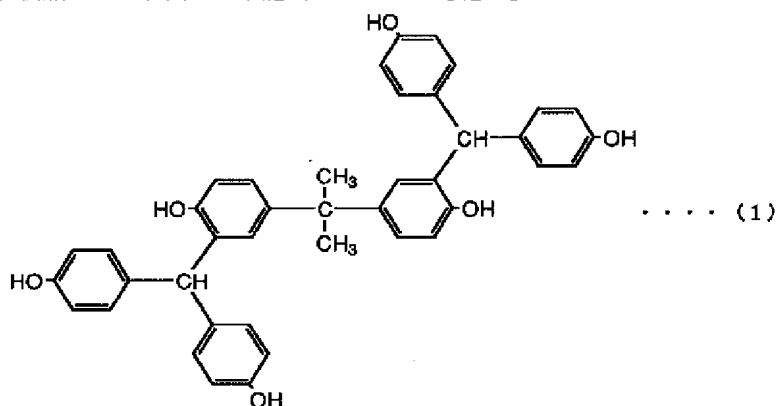
(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】アルカリ可溶性樹脂および、例えば下記式

(1)

【化1】



で表される化合物の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

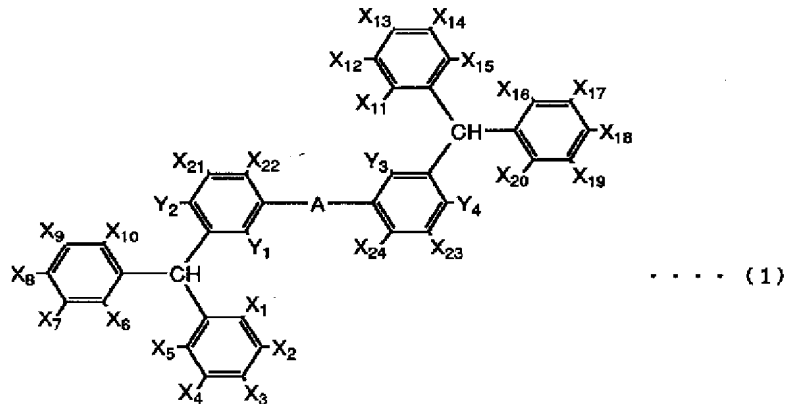
【効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、スカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに高解

像度で耐熱性に優れ、特に、良好なフォーカス許容性を備えたポジ型レジストとして好適である。そのため本発明の感放射線性樹脂組成物は高集積度の集積回路作成用レジストとして好適に使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂および下記式(1)

【化1】



〔式(1)中、 $X_1 \sim X_{24}$ および $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ相互に同一または異なり、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または $-OD$ で示される基(但し、 D は水素原子または1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基である。)であり、 A は、メチレン基、1, 1-ジメチルメチレン基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)メチレン基、カルボニル基、スルホン基、エーテル基、チオエーテル基または単結合であり、 $X_1 \sim X_5$ の少なくとも1つ、 $X_6 \sim X_{10}$ の少なくとも1つ、 $X_{11} \sim X_{15}$ の少なくとも1つ、 $X_{16} \sim X_{20}$ の少なくとも1つ、 $Y_1 \sim Y_2$ の少なくとも1つおよび $Y_3 \sim Y_4$ の少なくとも1つは $-OD$ で示される基であり、これら $-OD$ で示される複数個の D の少なくとも1つは、1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基である。〕で表される1, 2-キノンジアジド化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくはg線、i線等の紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線、特に紫外線、遠紫外線に感応する高集積回路作製用レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポジ型レジストは、集積回路の製造において多く用いられているが、近年における集積回路の高集積化に伴って、より解像度の向上したレジストパター

ンを形成できるポジ型レジストが望まれている。一般にポジ型レジストの解像度を向上させるための、レジスト材料の改良には、例えばレジストに用いられるアルカリ可溶性樹脂の分子量を低下させる方法があるが、この場合にはレジストの耐熱性が低下するといった問題が生じる。他方、プロセス改良による解像度の向上としてステッパーの開口係数(NA)を大きくする方法があるが、この場合には焦点深度(フォーカス許容性)が狭くなる問題が生じるため、同時にレジスト材料の改良が必要であり、例えばフォーカス許容性を向上させるために、キノンジアジド化合物の添加量を増やすことがその一つの対応方法である。しかしながら、キノンジアジド化合物の添加量を増やすと現像性は悪化することになる。このようにポジ型レジストは、ある性能を向上させると別の性能が低下するので、高解像度、良好なフォーカス許容性および微細なパターンでの良好な現像性を同時に備えたポジ型レジストが望まれている。

【0003】

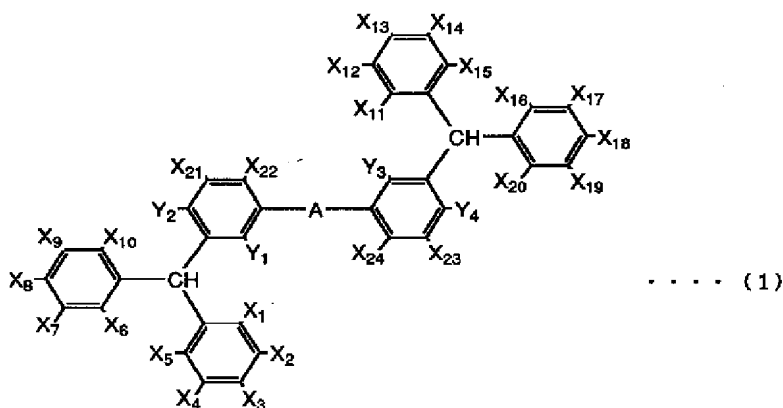
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、スカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに高解像度で耐熱性に優れ、特に、良好なフォーカス許容性を備えたポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の前記目的は、アルカリ可溶性樹脂および下記式(1)

【0005】

【化2】



【0006】〔式(1)中、 $X_1 \sim X_{24}$ および $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ相互に同一または異なり、水素原子、アルキル基、アルコキシル基または $-OD$ で示される基(但し、 D は水素原子または1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基である。)であり、 A は、メチレン基、1, 1-ジメチルメチレン基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)メチレン基、カルボニル基、スルホン基、エーテル基、チオエーテル基または単結合であり、 $X_1 \sim X_5$ の少なくとも1つ、 $X_6 \sim X_{10}$ の少なくとも1つ、 $X_{11} \sim X_{15}$ の少なくとも1つ、 $X_{16} \sim X_{20}$ の少なくとも1つ、 $Y_1 \sim Y_2$ の少なくとも1つおよび $Y_3 \sim Y_4$ の少なくとも1つは $-OD$ で示される基であり、これら $-OD$ で示される複数個の D の少なくとも1つは、1, 2-キノンジアジド基を含有する有機基である。〕で表される1, 2-キノンジアジド化合物(以下、「化合物(b)」という。)を含有する感放射線性樹脂組成物によって達成される。以下、本発明を具体的に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

【0007】アルカリ可溶性樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)としては、例えばノボラック樹脂、ポリビニルフェノールまたはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体またはその誘導体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシル基含有メタアクリル酸系樹脂等を挙げることができる。樹脂(A)は、前記例示に代表される樹脂を単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。好ましい樹脂(A)としては、ノボラック樹脂を挙げることができる。このようなノボラック樹脂は、下記式(2)

【0008】

〔化3〕



【0009】〔式(2)中、 n は0~3の整数であ

る。〕で表されるフェノール類とアルデヒド類とを重縮合することによって得られる。前記フェノール類としては、例えばフェノール、 o -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。特に m -クレゾール、 p -クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールが好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。フェノール類を2種以上組み合わせて用いる場合は、例えば m -クレゾール/2, 3-キシレノール/3, 4-キシレノール=20~95/5~80/0~75(重量比)、および m -クレゾール/2, 3, 5-トリメチルフェノール/2, 3-キシレノール=20~95/5~80/0~75(重量部)の組み合わせが特に好ましい。

【0010】また、前記フェノール類と重縮合させるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、 o -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 o -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 o -ニトロベンズアルデヒド、 m -ニトロベンズアルデヒド、 p -ニトロベンズアルデヒド、 o -メチルベンズアルデヒド、 m -メチルベンズアルデヒド、 p -メチルベンズアルデヒド、 p -エチルベンズアルデヒド、 p - n -ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げることができる。これらのうち、ホルムアルデヒドを特に好適に用いることができる。さらに、前記アルデヒド類としては、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等のビスアルデヒド類を用いることもできる。なお、前記アルデヒド類としては、例えばホルマリン、トリオキサ

ン、パラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒド類またはメチルヘミホルマール、エチルヘミホルマール、プロピルヘミホルマール、ブチルヘミホルマール、フェニルヘミホルマール等のヘミホルマール類をその原料として使用することができる。これらのうち、ホルマリンとブチルヘミホルマールが特に好適に用いられる。これらのアルデヒド類も単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。このアルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対し、0.7~3モルが好ましく、より好ましくは0.8~1.5モルである。

【0011】フェノール類とアルデヒド類との重縮合の反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等を挙げることができる。これらの酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルである。重縮合の反応において、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類等が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当たり、20~1,000重量部である。重縮合の反応温度は、原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常10~200℃である。重縮合の反応方法としては、フェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等を一括して仕込む方法および酸性触媒の存在下にフェノール

類、アルデヒド類等を反応の進行とともに加えていく方法を適宜採用することができる。重縮合の反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、一般的には、反応温度を130~230℃に上昇させ、減圧下で揮発分を留去し、ノボラック樹脂を回収する。

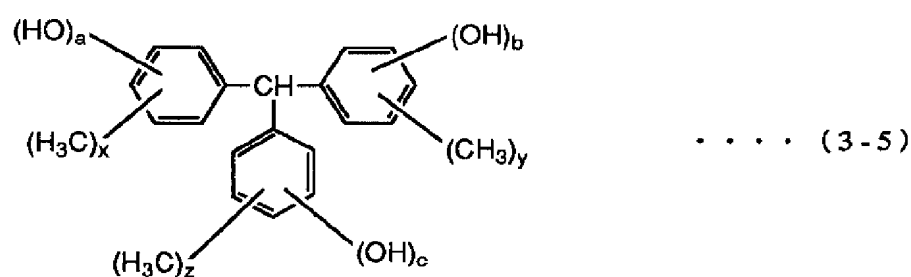
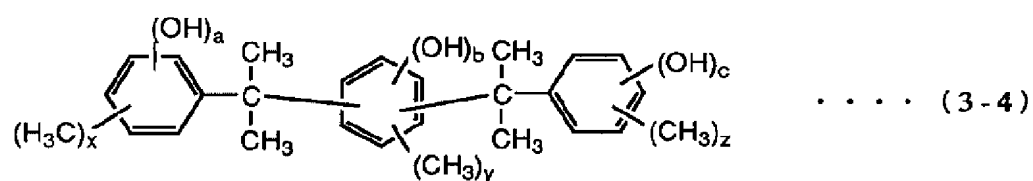
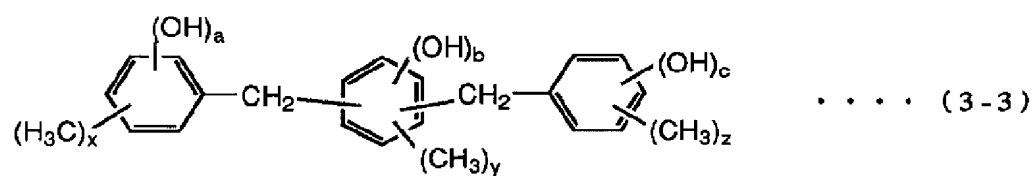
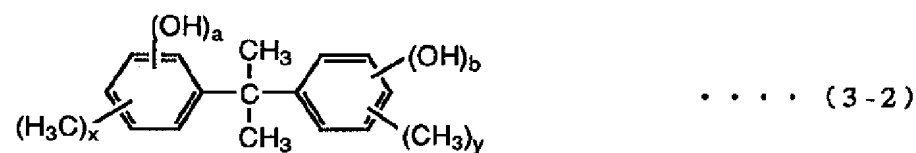
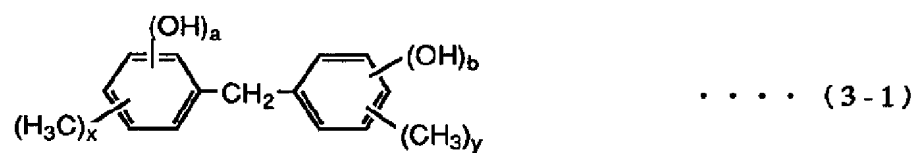
【0012】また本発明において使用するノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、本発明の組成物を基材へ塗布する際の作業性、レジストとして使用する際の現像性、感度および耐熱性の点から、2,000~20,000であることが好ましく、特に3,000~15,000であることが特に好ましい。なお、特にMwの高いノボラック樹脂を得るためには、前記の方法等により得られたノボラック樹脂を、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に溶解したのち、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の貧溶媒を混合し、次いで析出する樹脂溶液層を分離し、高分子量のノボラック樹脂を回収すればよい。

【0013】溶解促進剤

本発明において、前記樹脂(A)のアルカリ溶解性を促進する目的で、低分子量のフェノール化合物（以下、「溶解促進剤」という。）を添加することができる。この溶解促進剤としては、ベンゼン環数が2~6のフェノール化合物が好適であり、例えば下記式(3-1)~(3-8)で表される化合物を例示することができる。

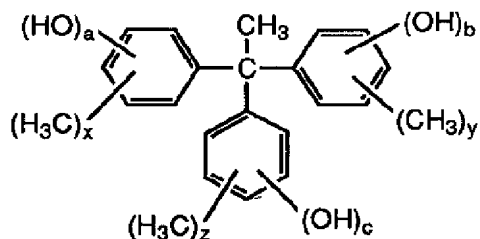
【0014】

【化4】

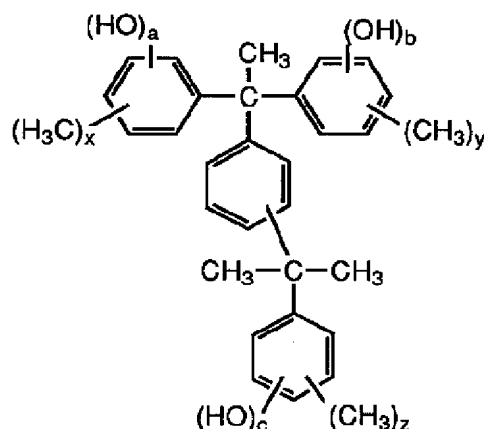


【0015】

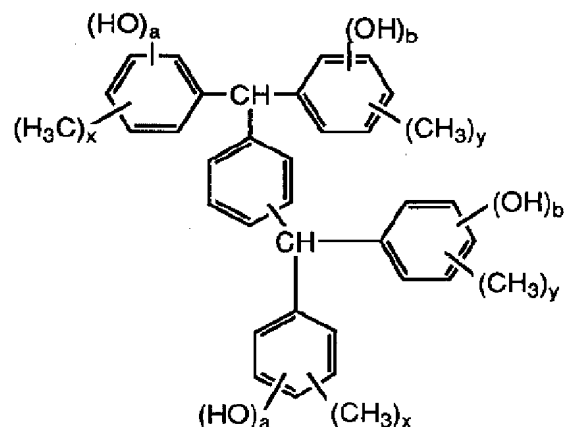
【化5】



..... (3-6)



..... (3-7)



..... (3-8)

【0016】〔式(3-1)～(3-8)中、a、bおよびcは、それぞれ0～3の数であり(但し、いずれもが0の場合を除く。)、x、yおよびzはそれぞれ0～3の数であり、そして $a+b \leq 5$ 、 $b+y \leq 5$ (但し、式(3-3)および(3-4)については $b+y \leq 4$ および $c+z \leq 5$ である。)である。〕

かかる溶解促進剤の配合量は、通常、樹脂(A)100重量部当たり50重量部以下、好ましくは10～40重量部である。

【0017】その他のアルカリ可溶性樹脂

本発明において、樹脂(A)のアルカリ可溶性を促進す

る目的で、樹脂(A)の一部を低分子量のアルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(B)」という。)でおきかえることができる。ここで樹脂(B)としては、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂またはアルカリ可溶性レゾール樹脂を挙げることができ、これらは前記フェノール類とアルデヒド類との重縮合の反応によって得られる。フェノール類としては、前記ノボラック樹脂の合成に用いられるフェノール類として例示したもの以外に、1-ナフトール、2-ナフトール等を使用することができる。またアルデヒド類としては、前記ノボラック樹脂の合成に用いられるものを使用することができる。この場合の

アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して、通常、0.2～0.8モルである。またこの重縮合の反応において、ノボラック樹脂の製造に用いる酸性触媒以外に、レゾール樹脂を製造する際には、例えばビリジン、トリエチルアミン等のアルカリ性触媒を用いることができる。樹脂(B)のMwは、200～2,000未満であることが好ましく、300～1,000であることが特に好ましい。このような樹脂(B)としては、フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、o-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、m-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合樹脂等を挙げることができる。かかる樹脂(B)の配合量は、一般に、樹脂(A)と樹脂(B)の合計100重量部中に、50重量部以下である。

【0018】1,2-キノンジアジド化合物

本発明の組成物は、1,2-キノンジアジド化合物として、化合物(b)(前記式(1)で表される1,2-キノンジアジド化合物)を含有する。式(1)中、 $X_1 \sim X_{24}$ および $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ相互に同一または異なり、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または-O-Dで示される基(但し、Dは水素原子または1,2-キノンジアジド基を含有する有機基である。;以下、「OD基」という。)であり、Aは、メチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、1,1-ビス(トリフルオロメチル)メチレン基、カルボニル基、スルホン基、エーテル基、チオエーテル基または単結合である。ここで、アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好適であり、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、

イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等を例示することができる。またアルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好適であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を例示することができる。

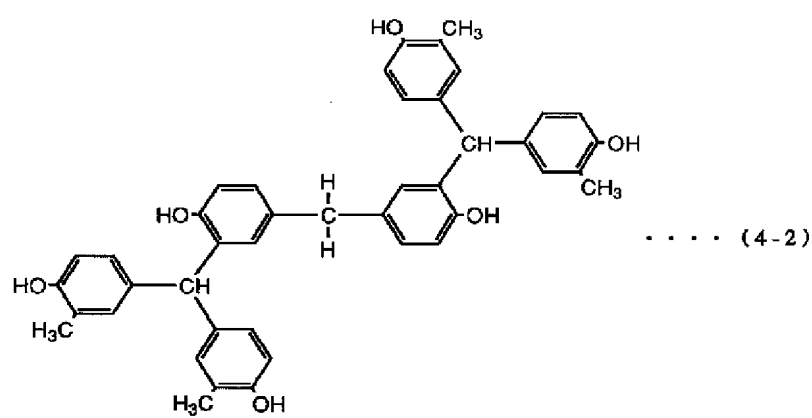
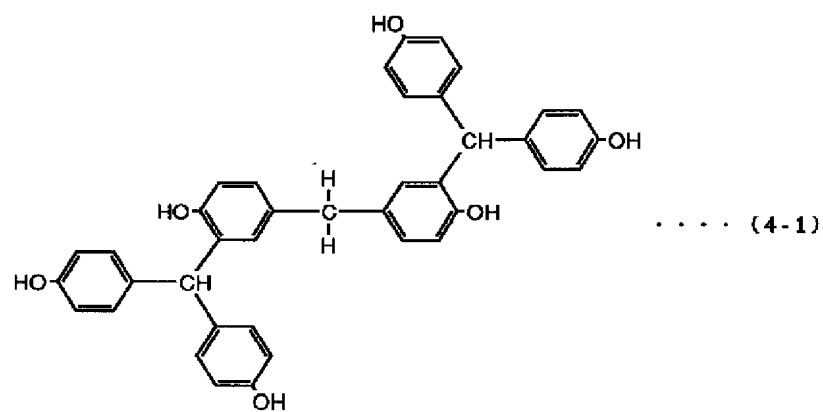
【0019】前記Dにおける1,2-キノンジアジド基を含有する有機基としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1,2-キノンジアジドスルホニル基を好ましいものとして挙げるることができる。

1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が特に好適である。なお、 $X_1 \sim X_5$ の少なくとも1つ、 $X_6 \sim X_{10}$ の少なくとも1つ、 $X_{11} \sim X_{16}$ の少なくとも1つ、 $X_{16} \sim X_{20}$ の少なくとも1つ、 $Y_1 \sim Y_2$ の少なくとも1つおよび $Y_3 \sim Y_4$ の少なくとも1つはOD基であり、これら複数のOD基の少なくとも1つは、Dが1,2-キノンジアジド基を含有する有機基である。式

(1)においてOD基のDがすべて水素原子である場合に相当する化合物(b)、すなわち前記OD基が水酸基である場合に相当する化合物(b)は、式(1)で表される化合物(b)の前駆体である(以下、この前駆体を「化合物(a)」という。)。化合物(a)の具体例としては、下記式(4-1)～(4-30)で表される化合物を挙げるることができる。

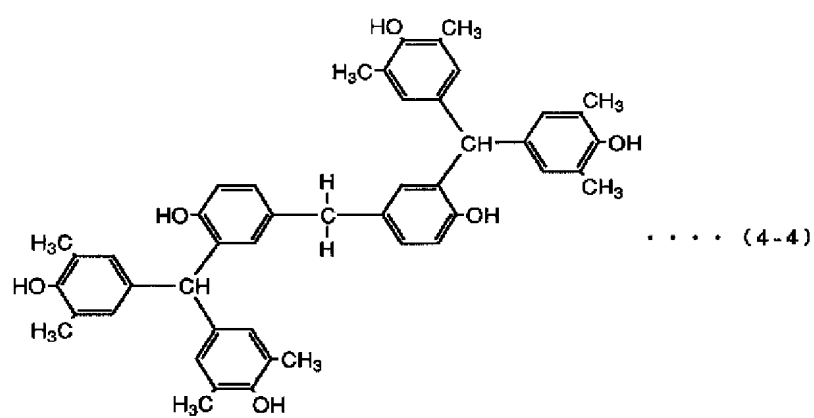
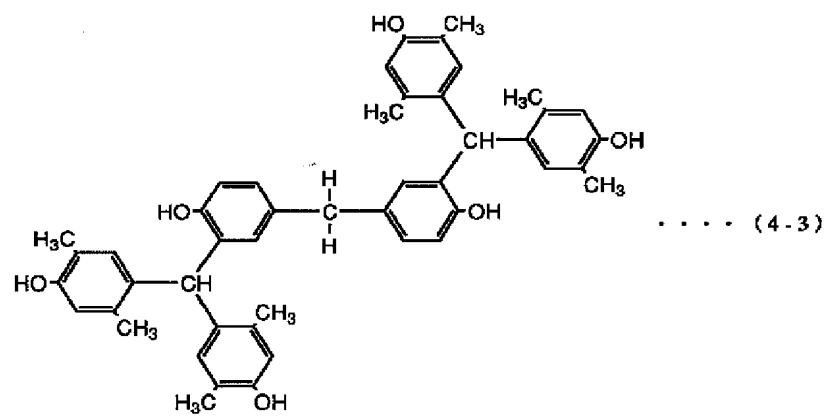
【0020】

【化6】



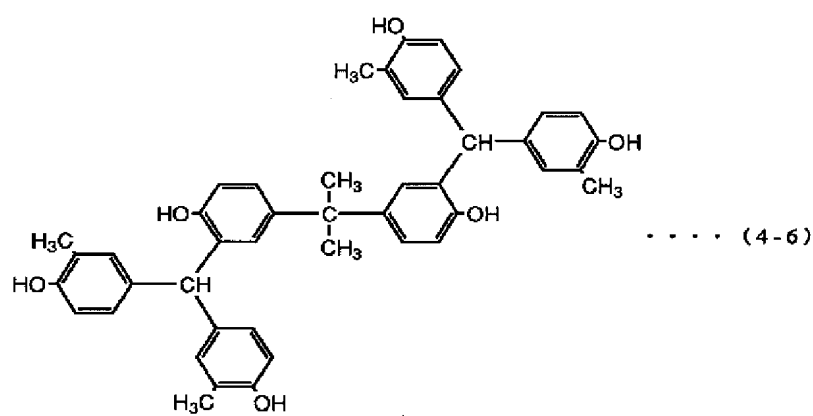
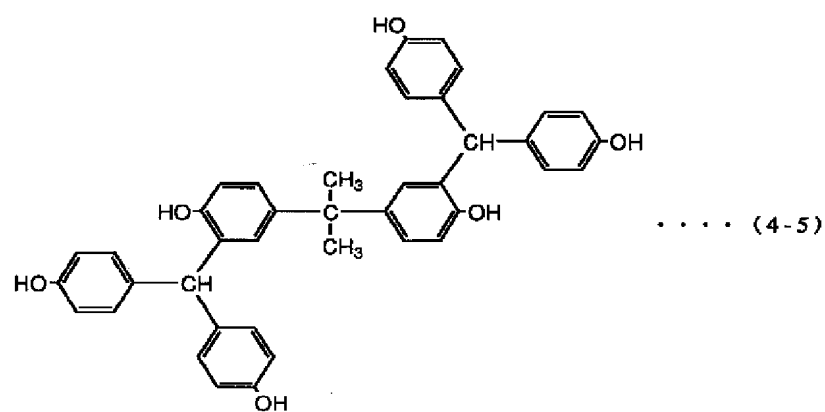
【0021】

【化7】



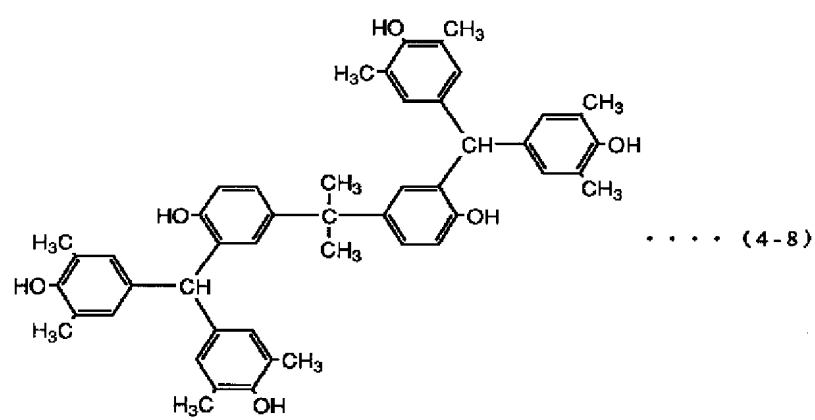
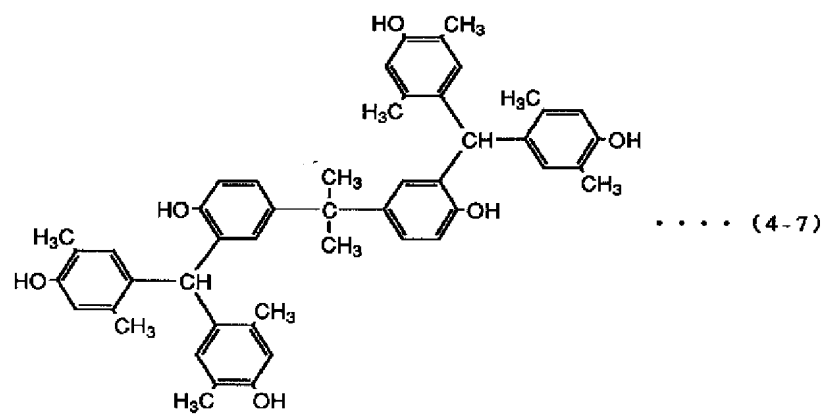
【0022】

【化8】



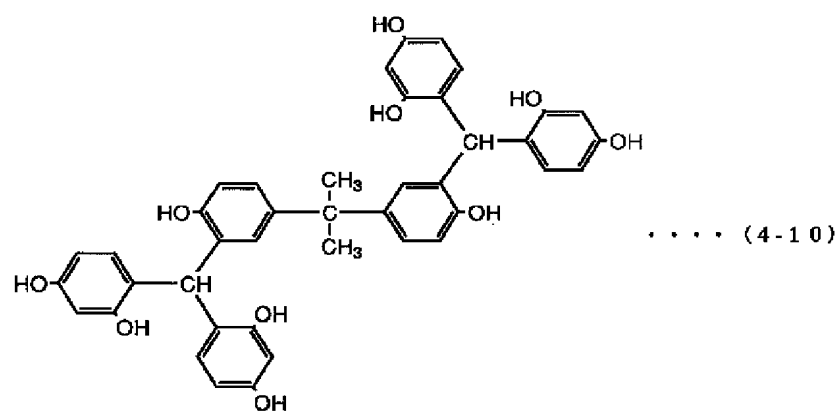
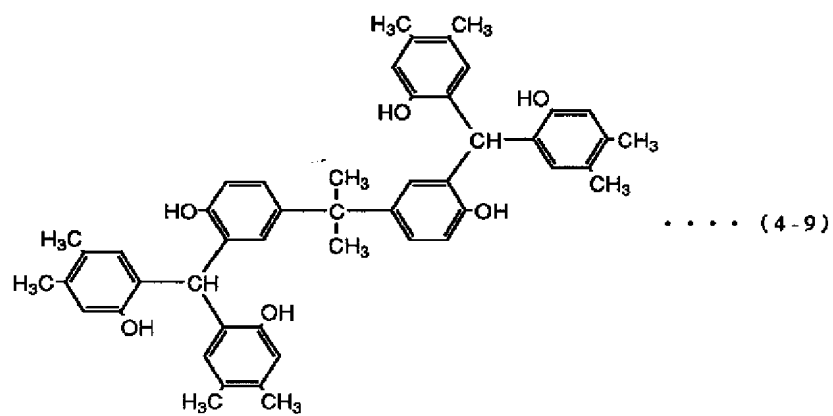
【0023】

【化9】



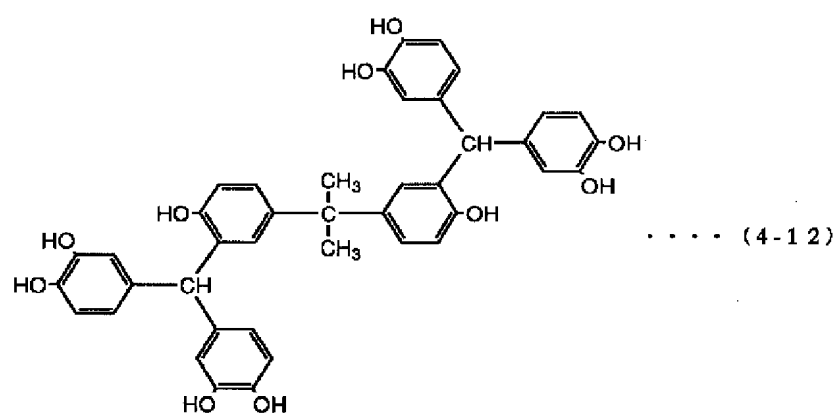
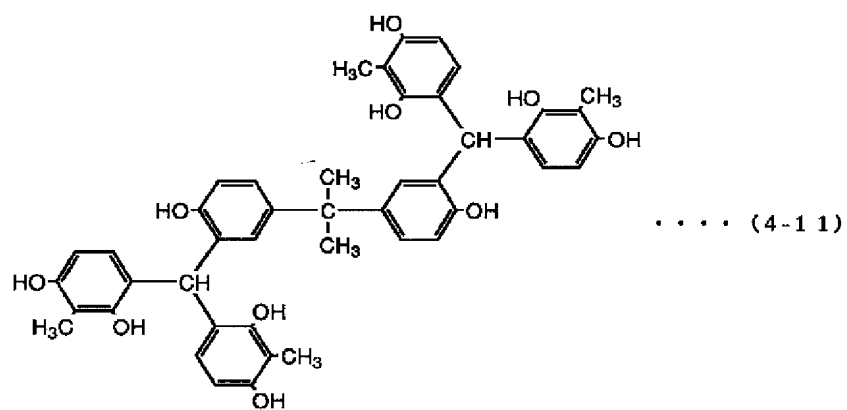
【 0 0 2 4 】

【 化 1 0 】



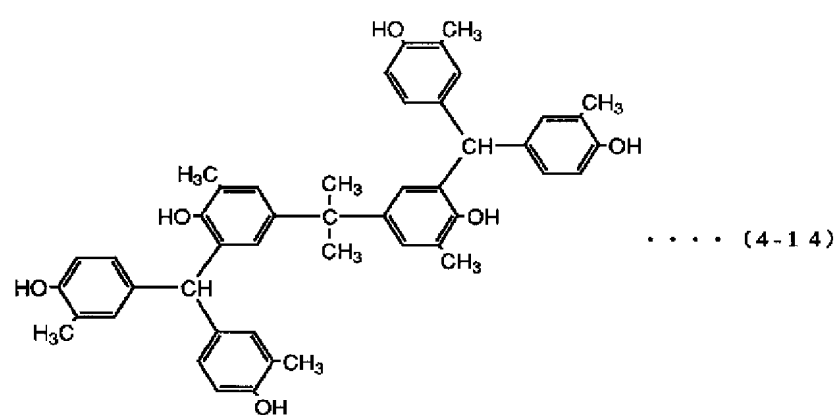
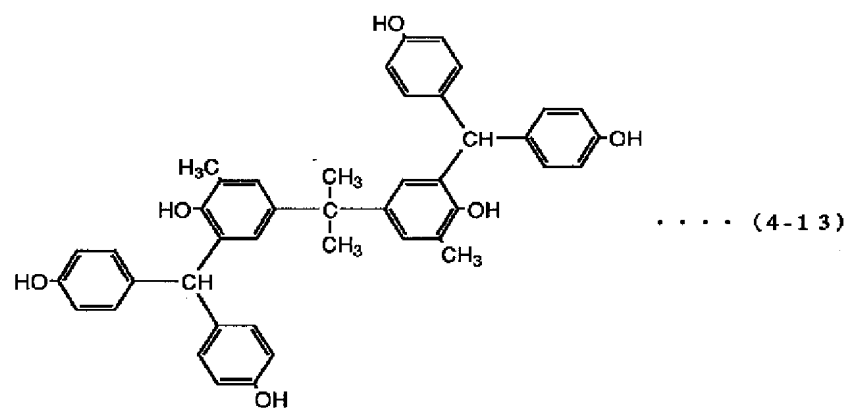
【 0 0 2 5 】

【 化 1 1 】



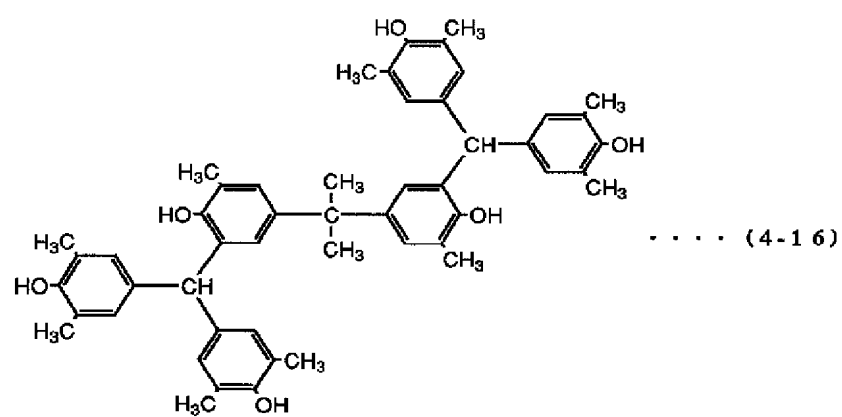
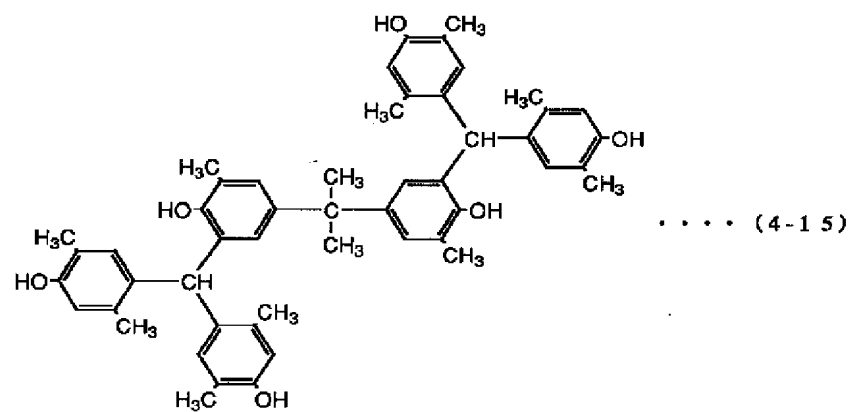
【0026】

【化12】



【0027】

【化13】

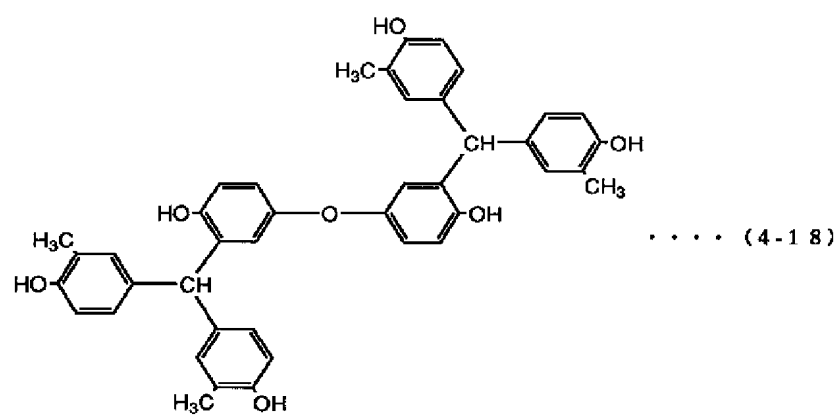
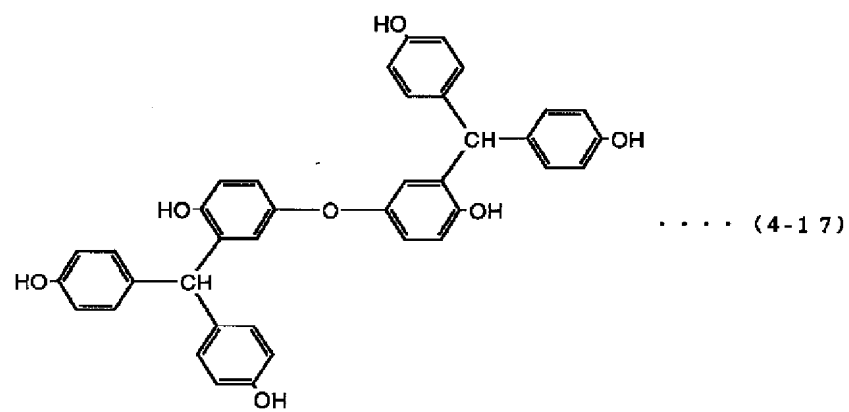


【0028】

【化14】

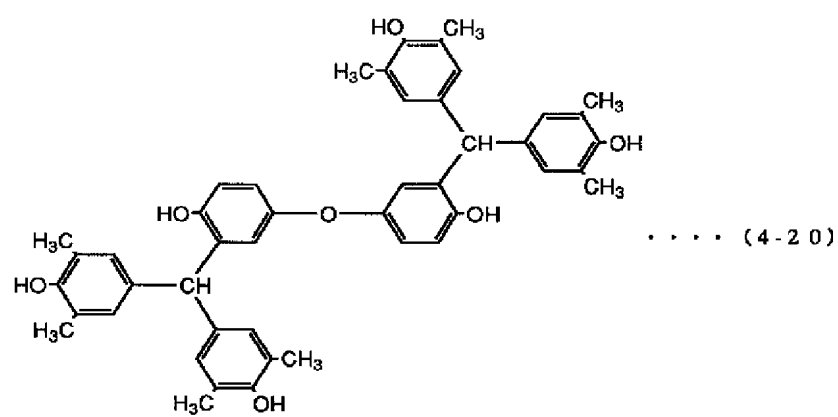
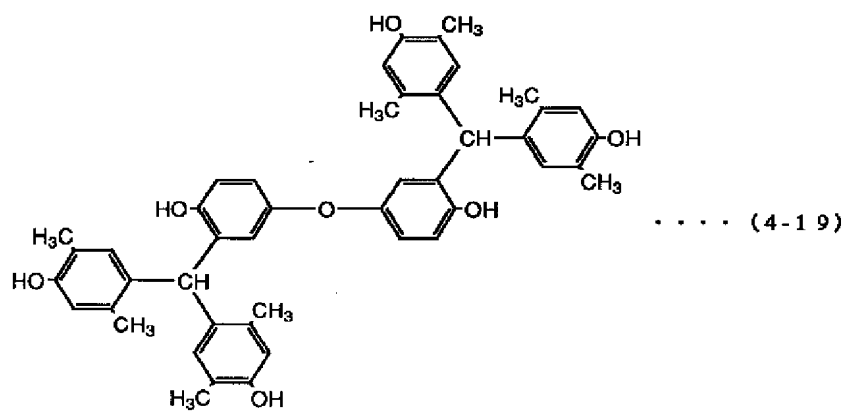
(16)

特開平8-262712



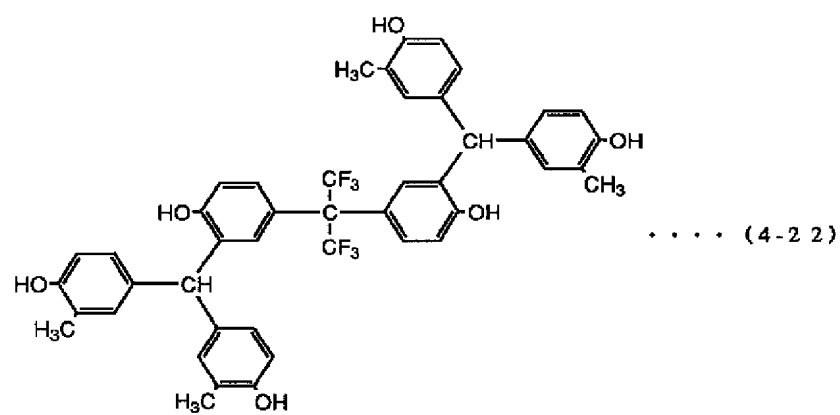
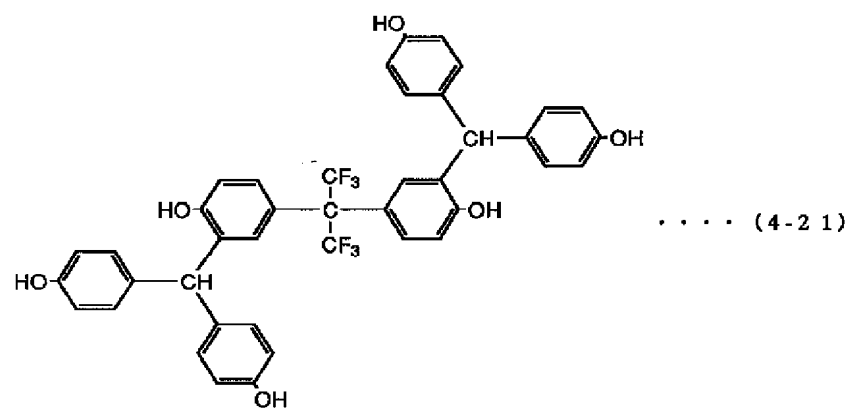
【0029】

【化15】



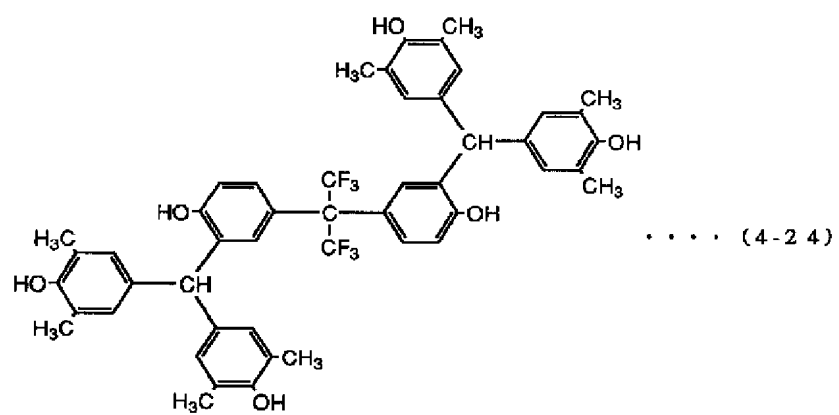
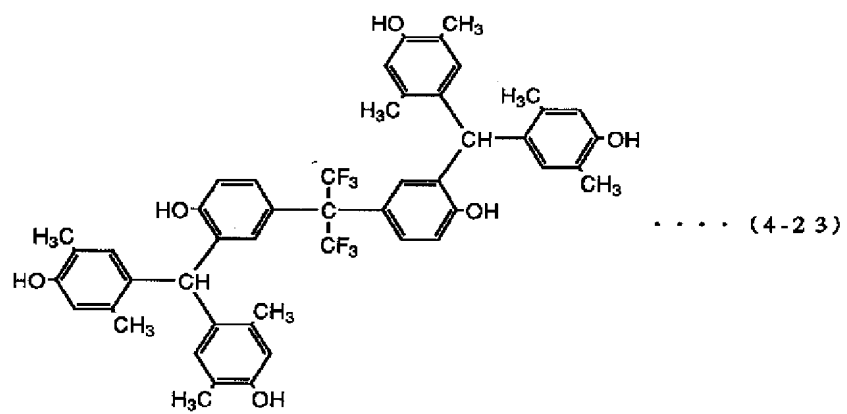
【0030】

【化16】



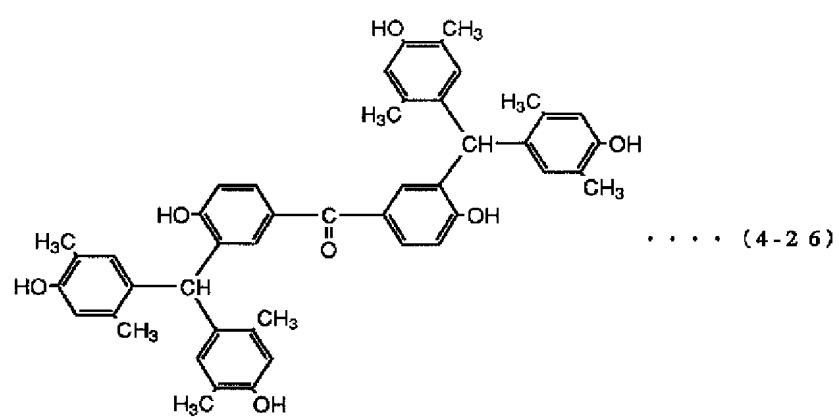
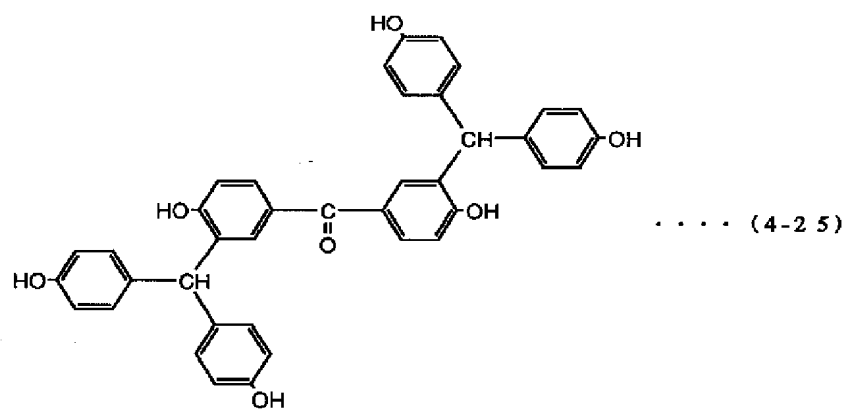
【0031】

【化17】



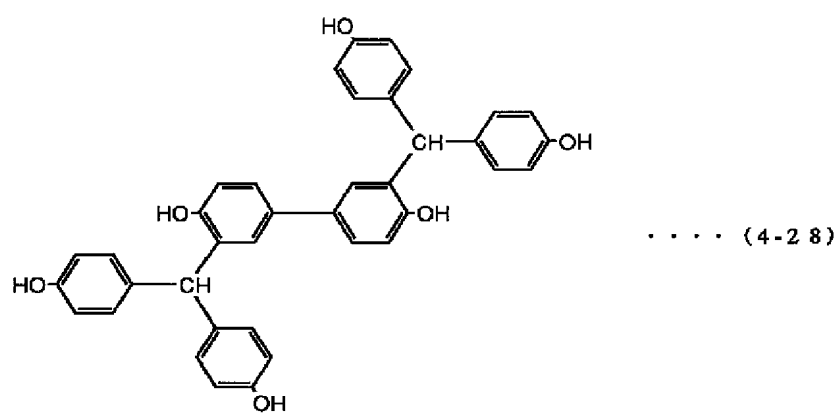
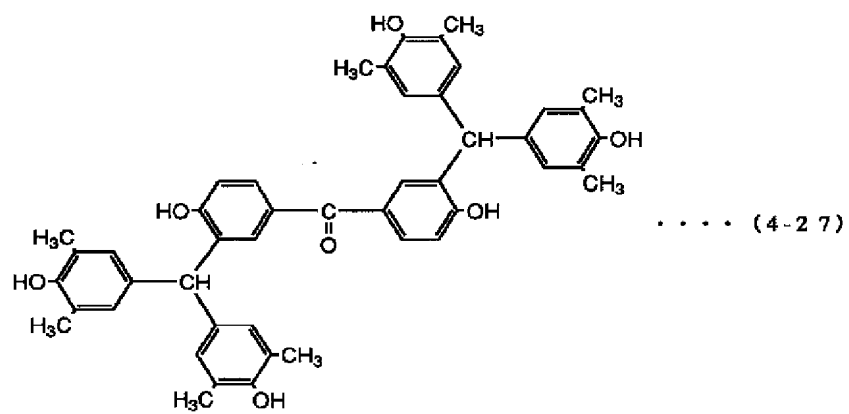
【0032】

【化18】



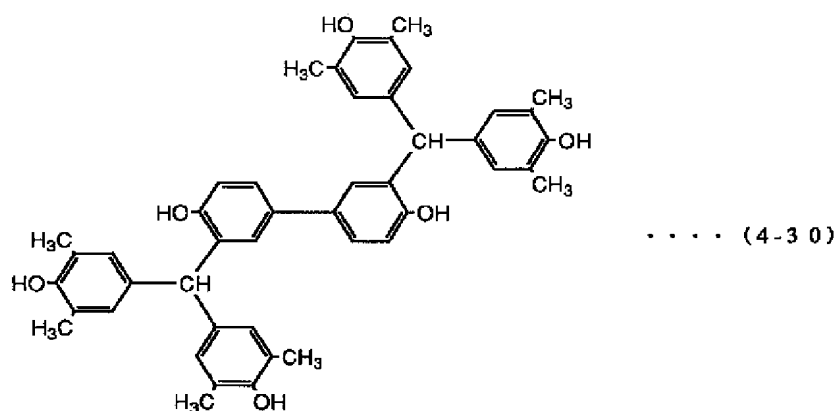
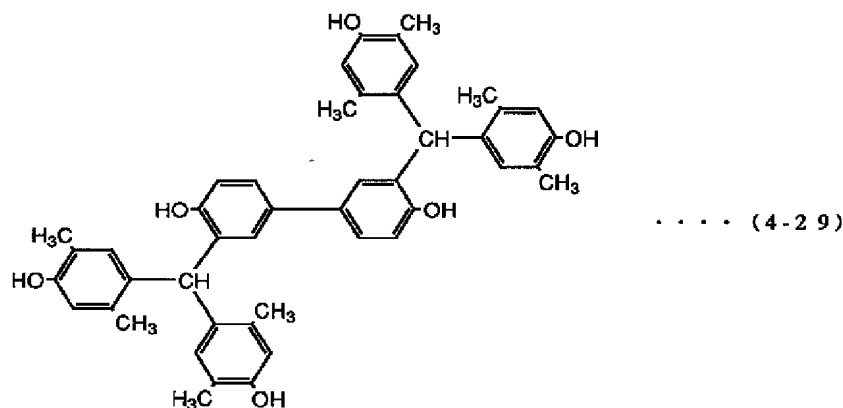
【0033】

【化19】



【 0 0 3 4 】

【 化 2 0 】



【0035】また、化合物（b）の具体例としては、（4-1）～（4-30）で表される化合物（a）の1，2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1，2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル等を挙げることができる。特に1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルおよび1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが好ましい。化合物（b）は、例えば化合物（a）と1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンクロリド、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド等の1，2-キノンジアジドスルホンハライドとのエステル化反応により得られる。エステル化反応において、化合物（a）と1，2-キノンジアジドスルホンハライドとの反応割合は、化合物（a）のフェノール性水酸基1等量に対し、1，2-キノンジアジドスルホンハライドが、好ましくは0.25～1等量、特に好ましくは0.4～1等量である。これらをトリエチルアミンやピリジンの如き塩基性触媒の0.3～1.3等量の存在下に反応させることにより所望の化合物（b）が得られる。本発明の組成物において、化合物（b）は、樹脂（A）100重量部当たり、5～50重量部、特に10～40重量部の割合で使用することが好ましい。また化合物（b）は単独であるいは2種以上を組み

合わせて使用することができる。

【0036】その他のキノンジアジド化合物

本発明において、化合物（b）と併用して、化合物（b）以外の1，2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の1，2-キノンジアジド化合物（以下、「その他のキノンジアジド化合物」という。）を配合することができる。このようなその他のキノンジアジド化合物としては、例えば2，3，4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2，3，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2，2'，3，4，4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，3，5-トリス（4-ヒドロキシ- α ， α -ジメチルベンジル）ベンゼン、1，1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-[4-（1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル）フェニル]エタン、2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，4，4-トリメチル-2-（2，4-ジヒドロキシフェニル）-7-ヒドロキシクロマン等の1，2-キノンジアジドスルホン酸エステルを挙げることができる。これらの1，2-キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、特に1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1，2-ナフトキノンジアジド-5-

スルホン酸エステルが好ましい。本発明の組成物において、その他のキノンジアジド化合物の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは100重量部以下である。また、本発明の組成物中に占める1, 2-キノンジアジド残基の総重量は、組成物中の全固形分に対する割合として、好ましくは5~50重量%、特に好ましくは10~30重量%となるように調節される。

【0037】各種配合剤

本発明の組成物には、必要に応じ、増感剤、界面活性剤等の各種配合剤を配合することができる。前記増感剤は、レジストの感度を向上させるために配合されるものである。このような増感剤としては、例えば2H-ピリド-〔3, 2-b〕-1, 4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド-〔3, 2-b〕-(1, 4')-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、パルピツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等を挙げることができる。これらの増感剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対し、好ましくは50重量部以下である。

【0038】また、前記界面活性剤は、組成物の塗布性や現像性を改良するために配合されるものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、メガファックスF171、F172、F173(商品名、大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430、FC431(商品名、住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(商品名、旭硝子社製)、KP341(商品名、信越化学工業社製)、ポリフロノ、75、95(商品名、共栄社油脂化学工業社製)、エフトップEF301、EF303、EF352(商品名、トーケムプロダクツ社製)等を挙げることができる。また、これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらの界面活性剤の配合量は、各種配合剤を除いた組成物の固形分100重量部当たり、好ましくは界面活性剤の有効成分が2重量部以下である。さらに本発明の組成物には、レジストの放射線照射部の潜像を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために、染料や顔料を配合することができ、また接着性を改善するために、接着助剤を配合することもできる。さらに必要に応じて保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

【0039】溶剤

本発明の組成物は、前述した樹脂(A)および化合物

(b)並びに必要に応じて用いられる溶解促進剤、樹脂(B)、その他のキノンジアジド化合物、各種配合剤等を、例えば固形分濃度が20~40重量%となるように溶剤に溶解し、孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって調製される。前記溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等を挙げることができる。さらに、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

【0040】レジスト被膜の形成

溶液として調製された本発明の組成物は、これを回転塗布、流延塗布、ロール塗布等によって、例えばシリコンウェハーまたはアルミニウム等が被覆されたウェハー等の基板に塗布される。次いでこれをプレバークすることによりレジスト被膜を形成し、所望のレジストパターンを形成するようにレジスト被膜に放射線を照射(以下、「露光」という。)し、現像液で現像することによりパターンの形成が行われる。この際用いられる放射線としては、g線、i線等の紫外線が好ましいが、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を用いることもできる。また本発明の組成物は、レジスト被膜を形成し、プレバークおよび露光を行った後、70~140℃

で加熱する操作（以下、「露光後ベーク」という。）を行い、次いで現像することによって、本発明の効果をさらに向上させることもできる。

【0041】前記レジスト被膜に対し使用する現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、例えば1~10重量%の濃度に溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。また、前記現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、一般的には、現像後、水で洗浄する。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

m-クレゾール	69.2 g (0.64モル)
2, 3-キシレノール	9.8 g (0.98モル)
3, 4-キシレノール	9.8 g (0.08モル)
37重量%ホルムアルデヒド水溶液	
	61.0 g (ホルムアルデヒド：0.75モル)
シュウ酸2水和物	6.3 g (0.05モル)
水	52.6 g

および

ジオキサン	182 g
-------	-------

を仕込み、オートクレーブを油浴に浸し、内温を130℃に保持して攪拌しながら8時間重縮合を行い、反応後、室温まで冷却し、内容物をビーカーに取り出した。このビーカー中で2層に分離させた後、下層を取り出し、濃縮し、脱水し、乾燥してノボラック樹脂を回収し

m-クレゾール	64.9 g (0.6モル)
2, 3-キシレノール	36.7 g (0.3モル)
3, 4-キシレノール	12.2 g (0.1モル)
37重量%ホルムアルデヒド水溶液	
	77.1 g (ホルムアルデヒド：0.9モル)
シュウ酸2水和物	6.3 g (0.05モル)
水	79.4 g

および

ジオキサン	383.9 g
-------	---------

を仕込み、合成例1と同様の操作を行い、ノボラック樹脂を回収した。この樹脂は、Mwが7,800であった。この樹脂を、樹脂(A2)とする。

＜測定、評価＞実施例中のMwの測定およびレジストの評価は、以下の方法により行った。

Mw：東ソー社製GPCカラム（G2000H_{XL}：2本、G3000H_{XL}：1本、G4000H_{XL}：1本）を用い、流量：1.0ml/分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

耐熱性：クリーンオープン中にレジストパターンを形成したウェハーを入れ、パターンが崩れ始めたときの温度を測定した。

フォーカスレンジ（フォーカス許容性）：走査型電子顕微鏡を用い、0.4μmのライン・アンド・スペースパターンにおいて、解像されるパターン寸法が、マスクの設計寸法の±10%以内となる場合のフォーカスの振れ幅をフォーカスレンジとし、評価指標とした。フォーカスレンジが大きいことは、良好なフォーカス許容性を有していることを意味する。

現像性：レジストパターン形成後のスカムや現像残りの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0043】＜樹脂(A)の合成＞

合成例1

オートクレーブに、

た。この樹脂は、Mwが8,600であった。この樹脂を、樹脂(A1)とする。

【0044】合成例2

オートクレーブに、

【0045】＜化合物(b)の合成＞以下、前記式(4-5)で表される化合物を(a-5)、前記式(4-7)で表される化合物を(a-7)、前記式(4-1

5)で表される化合物を(a-15)とする。

遮光下で、攪拌機、滴下ロートおよび温度計を備えたフラスコに、

【0046】合成例3

化合物(a-5) 6.22g(0.01モル)
1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド
10.74g(0.04モル)

および

ジオキサン 88g

を仕込み、攪拌しながら溶解させた。次いで、フラスコを30℃にコントロールされた水浴中に浸し、内温が3

0℃一定になった時点で、この溶液に

トリエチルアミン 5.05g(0.05モル)

を内温が35℃を越えないように滴下ロートを用いて加え、同温度で2時間反応させた。その後、析出したトリエチルアミン塩酸塩をろ過により取り除き、ろ液を大量の希塩酸水溶液中に注ぎ込んで反応生成物を析出させ、

次いで析出物をろ過し、回収し、真空乾燥器中、40℃で一昼夜乾燥して、化合物(b-5)を得た。

【0047】合成例4

化合物(a-7) 7.34g(0.01モル)
1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド
10.74g(0.04モル)

ジオキサン 93g

および

トリエチルアミン 5.05g(0.05モル)

を用いた以外は、合成例3と同様にして、化合物(b-7)を得た。

【0048】合成例5

化合物(a-15) 7.62g(0.01モル)
1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド
10.74g(0.04モル)

ジオキサン 94g

および

トリエチルアミン 5.05g(0.05モル)

を用いた他は、合成例3と同様にして、化合物(b-5)を得た。

【0049】<その他のキノンジアジド化合物の合成>
合成例6

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
24.6g(0.1モル)
1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド
80.6g(0.3モル)

ジオキサン 552g

および

トリエチルアミン 33.3g(0.33モル)

を用いた以外は、合成例3と同様にして、キノンジアジド化合物(イ)を得た。

【0050】合成例7

トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン
14.6g(0.05モル)
1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド
40.3g(0.15モル)

ジオキサン 222g

および

トリエチルアミン 18.2g(0.18モル)

を用いた以外は、合成例3と同様にして、キノンジアジド化合物(ロ)を得た。

樹脂(A)、化合物(b)、溶解促進剤、その他のキノンジアジド化合物および溶剤を混合し、均一溶液とした後、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、組成物の溶液を調製した。得られた溶液をシリコン酸化

【0051】実施例1~7、比較例1~3

表1に示す組成割合(但し、部は重量部を示す。)で、

膜を有するシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレート上で90℃で2分間プレベークして厚さ1.1 μ mのレジスト被膜を形成した。次いでレチクルを介して、(株)ニコン社製のNSR-1755i7A縮小投影露光機(レンズ開口数:0.50)で波長365nm(i線)を用いて露光し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に

【表1】

より現像し、超純水でリンスし、乾燥し、レジストパターンの形成を行った。得られたレジストパターンを調べ、各実施例の組成物のレジストとしての特性を評価した。結果を表2に示す。

【0052】

【表1】

表1

	樹脂 (A)		溶解促進剤		キノンジアジド化合物				溶 剤	
					化合物 (b)		その他			
	種類	部	種類	部	種 類	部	種 類	部	種 類	部
実施例 1	A1	80	α	20	b-5	30	-----	-----	S1	340
2	A1	80	α	20	b-7	30	-----	-----	S1/S2	240/100
3	A2	80	β	20	b-5	30	-----	-----	S1	340
4	A1	80	β	20	b-15	30	-----	-----	S1/S2	240/100
5	A2	75	α	25	b-7	30	-----	-----	S1/S2	240/100
6	A2	80	α	20	b-5	25	(口)	5	S1	340
7	A1	75	α	25	b-15	25	(イ)	5	S1/S2	240/100
比較例 1	A1	80	α	20	----	--	(口)	30	S1	340
2	A2	80	α	20	----	--	(口)	30	S1	340
3	A2	75	α	25	----	--	(イ) / (口)	10/20	S1/S2	240/100
4	A1	80	β	20	----	--	(イ) / (口)	5/25	S1/S2	240/100

【0053】表1において、溶解促進剤および溶剤の種類は次のとおりである。

溶解促進剤

α : 1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

β : 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-

1-フェニルエタン溶剤

S1 : 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

S2 : 3-エトキシプロピオン酸エチル

【0054】

【表2】

【表2】

表2

	レジスト性能		
	耐熱性 (℃)	フォーカスレンジ (μm)	現像性
実施例 1	140	1.6	良好
2	145	1.4	良好
3	145	1.6	良好
4	140	1.4	良好
5	145	1.6	良好
6	140	1.4	良好
7	140	1.2	良好
比較例 1	125	1.2	良好
2	130	1.2	スカム有り
3	130	1.0	スカム有り
4	125	1.0	スカム有り

【0055】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、スカムの発生が有効に抑制され、現像性に優れているとともに高解像度で耐熱性に優れ、特に、良好なフォーカス許

容性を備えたポジ型レジストとして好適である。そのため本発明の感放射線性樹脂組成物は高集積度の集積回路作成用レジストとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内